El operador densidad

ensamble *:* M sistemas idénticos macroscópicamente , en los diferentes microestados posibles

valor medio temporal de cualquier variable dinámica $=$ promedio sobre el ensamble

promedio de $\hat{A}$ sobre todo el ensamble :

$$\langle \hat{A} \rangle_M(t) = \frac{1}{M} \sum_{\text{ens}} \langle k, t | \hat{A} | k, t \rangle = \sum_k \omega_k A_k(t)$$

peso estadístico $\omega_k = M_k / M$, M_k sistemas en el estado $|k, t\rangle$

operador densidad : $\hat{\rho} = \sum_k \omega_k \, |k, t\rangle \, \langle k, t|$ $\quad \rightarrow \quad$ $\langle \hat{A} \rangle_M(t) = \mathrm{Tr}\big(\hat{\rho} \hat{A}\big)$

(cq. variable $\hat{A}$)

▷ $\hat{\rho}^{\,\dagger} = \hat{\rho}$

▷ $\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}) = 1$

▷ $\rho_i \equiv \rho_{ii} \geq 0$ (cualquier base)

▷ $\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}) = 1 = \sum_i \rho_i \quad \Rightarrow \quad 0 \leq \rho_i \leq 1$

$\hookrightarrow \quad \mathrm{Tr}\,\big(\hat{\rho}^{\,2}\big) \leq 1 \quad \rightarrow \quad \sum_{i,j} |\rho_{ij}|^2 \leq 1$

Teoría de información (Balian)

descripciones dinámicas **no** predicen relajaciones de sistemas termodinámicos (clásica o cuántica)

$\longrightarrow$ mecánica estadística : sistemas en equilibrio termodinámico

$\hookrightarrow$ ***teoría de información*** (inteligencia artificial, neurociencias, sist. no lineales, cuántica, etc.)

$$S \equiv \langle -k \, \ln \hat{\rho} \rangle_M = -k \, \mathrm{Tr}\,(\hat{\rho} \, \ln \hat{\rho}) = -k \sum_j \rho_j \ln \rho_j \geq 0$$

(base para $\hat{\rho}$ diagonal)

S cuantifica la falta de información o la incertidumbre

$\hookrightarrow$ ***entropía de información*** o ***entropía estadística***

M estados equiprobables $\longrightarrow$ $P_j = \dfrac{1}{M}$ $\Rightarrow$ $S = k \, \ln M$

S **creciente con** M

Entropía de información (entropía estadística)

dos sistemas A y B independientes :

$$S_{A+B} = S_A + S_B$$

S **es *aditiva***

sistemas termodinámicos : leve interdependencia entre subsistemas , **no** afecta la aditividad

(ni otras variables extensivas)

Principio de máxima entropía (estadística) :

> *La entropía estadística de un sistema alcanza el máximo compatible con los vínculos impuestos.*

maximización de la entropía : método variacional

$S = -k \sum P_j \ln P_j$ $\hookrightarrow$ vínculos mediante multiplicadores de Lagrange

Principio de máxima entropía estadística

▷ M eventos , único vínculo : $\sum_j P_j = 1$ $\quad \rightarrow \quad \delta\left[-k\sum_{j=1}^{M} P_j \ln P_j + \alpha \sum_{j=1}^{M} P_j\right] = 0$

$$\hookrightarrow \quad \sum_{j=1}^{M} \delta P_j \left[-k \ln P_j + (\alpha - k)\right] = 0 \quad \Rightarrow \quad P_j = e^{\frac{\alpha}{k}-1} = \frac{1}{M}$$

▷ vínculo adicional $\quad \bar{f} = \sum_{j=1}^{M} P_j\, f_j \quad \rightarrow$ otro multiplicador β

$$\hookrightarrow \quad \sum_{j=1}^{M} \delta P_j \left[-k \ln P_j + (\alpha - k) + \beta f_j\right] = 0 \quad \Rightarrow \quad P_j = e^{\left(\frac{\alpha}{k}-1\right)+\frac{\beta}{k} f_j}$$

$$\sum_{j=1}^{M} P_j = 1 = e^{\frac{\alpha}{k}-1} \sum_{j=1}^{M} e^{\frac{\beta}{k} f_j} \quad \rightarrow \quad \textit{función partición :} \quad Z \equiv e^{1-\frac{\alpha}{k}} = \sum_{j=1}^{M} e^{\frac{\beta}{k} f_j}$$

$$P_j = \frac{e^{\frac{\beta}{k} f_j}}{Z(\beta)}$$ (normalizada) $\qquad \bar{f}(\beta) = \sum_{j=1}^{M} P_j\, f_j \quad \rightsquigarrow \quad \beta \qquad \beta \quad \rightsquigarrow \quad \alpha$

Ensamble microcanónico (Reichl - Huang)

$\rightarrow$ sistemas termodinámicos en equilibrio

$\hookrightarrow$ principio de máxima entropía $\quad S = -k\,\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\,\ln\hat{\rho})$

Sistemas cerrados y aislados :

no hay intercambio de energía con el entorno , ni incorporación (o liberación) de materia

energía $\underline{E}$ fija $\rightarrow$ muchos microestados compatibles con $E = U$ (constante)

(y N también)

$\hookrightarrow$ ***ensamble microcanónico***

▶ maximización de S con único vínculo $\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}) = 1$ $\quad \left(P_j = e^{\frac{\alpha}{k} - 1} = \frac{1}{M} \checkmark \right)$

$\rightarrow$ variaciones $\delta\hat{\rho}$ en el operador $\hat{\rho}$ que maximiza la entropía

$$\delta\left\{-\,k\,\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\,\ln\hat{\rho}) + \alpha\,\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho})\right\} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{Tr}\left\{\delta\hat{\rho}\,\left[-k\,\ln\hat{\rho} + (\alpha - k)\,\hat{I}\,\right]\right\} = 0$$

$\nearrow$

identidad (a veces la omitimos)

Ensamble microcanónico

$$\mathrm{Tr}\left\{\delta\hat{\rho}\ \left[-k\ \ln\hat{\rho} + (\alpha - k)\ \hat{I}\right]\right\} = 0$$

$\delta\hat{\rho}$ arbitrarias $\quad \rightarrow \quad \boldsymbol{\hat{\rho} = e^{\frac{\alpha}{k} - 1}\ \hat{I}}$

$\hat{\rho}$ operador diagonal , todos los ρ_i idénticos

$W(E)$: número de estados con energía E $\quad \rightarrow \quad \rho_i = \dfrac{1}{W(E)}$

equivale al *postulado de igual probabilidad a priori*

(no hay motivo para privilegiar ningún estado)

reemplazando en $S = -k\,\mathrm{Tr}\,(\hat{\rho}\,\ln\hat{\rho}) = -k\sum\rho_i\ln\rho_i$

$\hookrightarrow \quad \boxed{S = k\ \ln W(E)}$

relación fundamental si aceptamos correspondencia con la entropía termodinámica

Ensamble microcanónico

$$S = k \ln W(E, X, N)$$

$W(E)$ número de estados con energía E

$$\hookrightarrow \qquad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X,N}$$

$\rightarrow$ calor específico , funciones respuesta ...

enfoque clásico : densidad de probabilidad $\rho(\boldsymbol{X}^N)$

$$S = -k \int_{E<H(\boldsymbol{X}^N)<E+\Delta E} \mathrm{d}\boldsymbol{X}^N \, \rho(\boldsymbol{X}^N) \ln\left[C^N \rho(\boldsymbol{X}^N)\right]$$

C^N (provee las unidades correctas) : volumen en Γ de <u>un estado</u> del sistema

volumen de un estado : argumentos cuánticos - principio de incertidumbre de Heisenberg

$\rightarrow \quad C^N = h^{3N} \quad \big(h$ constante de Planck$\big)$

(válido para partículas *distinguibles*)

Ensamble microcanónico

enfoque clásico : maximización de la entropía $\quad \longrightarrow$ (ejercicio)

$$\rho(\boldsymbol{X}^N) = \frac{1}{\omega(E,V,N)} \quad , \qquad \omega(E,V,N) = \int_{E<H(\boldsymbol{X}^N)<E+\Delta E} \mathrm{d}\boldsymbol{X}^N$$

$\Sigma(E,V,N)$ área de hipersuperficie con E $\quad \longrightarrow \quad$ $\omega(E,V,N) = \Sigma(E,V,N)\,\Delta E$

reemplazando

$$\left(S = -k \int_{E<H(\boldsymbol{X}^N)<E+\Delta E} \mathrm{d}\boldsymbol{X}^N \, \rho(\boldsymbol{X}^N) \, \ln\left[C^N \rho(\boldsymbol{X}^N)\right] \right)$$

$$\boxed{S(E,V,N) = k \, \ln \frac{\omega(E,V,N)}{C^N}} \qquad S = k \, \ln W(E)$$

relación fundamental ...

Ensamble microcanónico

verifiquemos que S resulta *extensiva* $\qquad S(E,V,N) = k\,\ln\frac{\omega(E,V,N)}{C^N}$

$\rightarrow \quad N$ partículas (distinguibles) repartidas en dos subsistemas <u>no interactuantes</u>

α partículas en uno y $\beta = N - \alpha$ en el otro

hamiltoniano del sistema conjunto :

$$H(\boldsymbol{X}^N) = H(\boldsymbol{X}^\alpha) + H(\boldsymbol{X}^\beta) \qquad\qquad \Gamma^{(N)} = \Gamma^{(\alpha)} \times \Gamma^{(\beta)}$$

estado con energía (total) E : estados α con E_i $+$ estados β con $E - E_i$

$\hookrightarrow$ volumen $\omega^{(\alpha)}(E_i) \cdot \omega^{(\beta)}(E - E_i)$ en $\Gamma^{(N)}$

muchos E_i corresponden a la misma E total

$$\rightarrow \qquad \omega(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta E} \left[\omega^{(\alpha)}(E_i) \cdot \omega^{(\beta)}(E - E_i)\right]$$

Ensamble microcanónico

$$\omega(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta E} \left[\omega^{(\alpha)}(E_i) \cdot \omega^{(\beta)}(E - E_i) \right]$$

1 sumando $[\;]$ máximo para $E_i = \bar{E}_\alpha \quad \leftrightarrow \quad \bar{E}_\beta = E - \bar{E}_\alpha$

$\omega(E) \geq [\text{ máximo }]$ (1 solo término) y $\omega(E) \leq \sum_{i=1}^{E/\Delta E} [\text{ máximo }]$ (todos)

$$\rightarrow \qquad \omega^{(\alpha)}(\bar{E}_\alpha) \cdot \omega^{(\beta)}(\bar{E}_\beta) \;\leq\; \omega(E) \;\leq\; \frac{E}{\Delta E}\; \omega^{(\alpha)}(\bar{E}_\alpha) \cdot \omega^{(\beta)}(\bar{E}_\beta)$$

Como $S(E,V,N) = k\, \ln \dfrac{\omega(E,V,N)}{C^N}$ y $C^N = C^\alpha\, C^\beta$

$$k\, \ln \left[\frac{\omega^{(\alpha)}(\bar{E}_\alpha)}{C^\alpha} \cdot \frac{\omega^{(\beta)}(\bar{E}_\beta)}{C^\beta} \right] \leq S(E,V,N) \;\leq\; k\, \ln \left[\frac{\omega^{(\alpha)}(\bar{E}_\alpha)}{C^\alpha} \cdot \frac{\omega^{(\beta)}(\bar{E}_\beta)}{C^\beta} \right] + k\, \ln \frac{E}{\Delta E}$$

cualquier $\omega^{(\alpha)} \propto (\,\cdot\,)^{6\alpha}$, cualquier $\omega^{(\beta)} \propto (\,\cdot\,)^{6\beta}$ $\quad E \propto N$ (extensiva)

Ensamble microcanónico

$$k\ \ln\left[\frac{\omega^{(\alpha)}(\bar{E}_\alpha)}{C^\alpha}\cdot\frac{\omega^{(\beta)}(\bar{E}_\beta)}{C^\beta}\right] \le S(E,V,N) \le \underbrace{k\ \ln\left[\frac{\omega^{(\alpha)}(\bar{E}_\alpha)}{C^\alpha}\cdot\frac{\omega^{(\beta)}(\bar{E}_\beta)}{C^\beta}\right]}_{\propto\,(\alpha+\beta)=N} + \underbrace{k\ \ln\frac{E}{\Delta E}}_{\propto\,\ln N}$$

límite termodinámico $\leftrightarrow$ $N \to \infty$ (también $\alpha \to \infty$, $\beta \to \infty$)

$\ln N \ll N$ $\rightarrow$ coinciden la cota inferior con la superior ...

$$S^{(N)} = S^{(\alpha)} + S^{(\beta)} \quad \checkmark$$

S aditiva (extensiva)

$$\Omega(E,V,N) = \sum_{i=0}^{E/\Delta E} \omega(E_i)$$

volumen <u>total</u> dentro de la hipersuperficie $\Sigma(E,V,N)$

$$\hookrightarrow \quad \boxed{S(E,V,N) = k\ \ln\frac{\Omega(E,V,N)}{C^N}}$$

(ejercicio)

matemáticamente más conveniente